



EPO - Munich  
20

EJU

14. Okt. 2000

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 07 NOV 2000

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:**

199 56 659.3

**Anmeldetag:**

25. November 1999

**Anmelder/Inhaber:**

Herberts GmbH & Co KG, Wuppertal/DE

**Bezeichnung:**

Verfahren zur Herstellung von Basislack/Klarlack-  
Zweischichtlackierungen

**IPC:**

C 09 D und B 05 D

Die angereiften Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. Oktober 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

H 33 404

Herberts GmbH &amp; Co. KG

**Patentansprüche:**

5

1. Verfahren zur Herstellung einer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung, bei dem man eine durch radikalische Polymerisation härtbare Klarlackschicht auf eine zuvor aufgetragene farb- und/oder effektebene Basislackschicht aufbringt und unter Einwirkung energiereicher Strahlung aushärtet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Aufbringung der äußeren Klarlackschicht ein transparentes Überzugsmittel verwendet, dessen Harzfestkörper besteht aus:

10

- I. 90 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Oligo- und/oder Prepolymerer und
- II. 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500,

15-

20

wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew. % aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 326 besteht, welches erhältlich ist durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.

25

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen Methylpentandiisocyanat (MPDI)

und/oder Hexandiisocyanat (HDI) und als von diesen abgeleitete Polyisocyanate solche mit Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretdiongruppen und/oder Biuretgruppen verwendet werden.

- 5      3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyisocyanat das Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und/oder das sich von HDI ableitende Isocyanurat verwendet werden.
- 10      4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Lackierung von Kraftfahrzeugen oder Kraftfahrzeugteilen durchgeführt wird.
5. Substrat, lackiert nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 3.

H 33 404

Herberts GmbH & Co. KG

**Verfahren zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dekorativer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen unter Verwendung strahlenhärtender Klarlacküberzugsmittel, sowie die dabei erhaltenen Substrate.

10

Aus EP-A-0 540 884 und WO 98 40 171 sind Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen durch Auftrag einer Klarlackschicht aus einem strahlennarten Überzugsmittel auf eine pigmentierte Basislackschicht und nachfolgende Härtung der Klarlackschicht durch Einwirkung aktinischer Strahlung bekannt. In beiden Patentdokumenten werden unter anderem

15

Klarlackzusammensetzungen beschrieben, die Urethan(meth)acrylate enthalten.

20

Die Klarlackformulierungen gemäß EP-A-0 540 884 und WO 98 40 171 sind geeignet zur Herstellung kratzfester Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen, die Flexibilität der Zweischichtlackierungen ist jedoch verbesserungsbedürftig. Die in den Beispielen von EP-A-0 540 884 und WO 98 40 171 genannten Klarlacke weisen relativ hohe Gehalte an schwer oder nicht flüchtigen Reaktivverdünnern auf, die nach der Applikation der Klarlacke zu einem unerwünschten Anlösen der Basislackschichten mit der Folge von Farbton- oder Effektabweichungen führen können.

25

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen, wobei die äußere Klarlackschicht neben hervorragender Kratzfestigkeit eine hinreichende Flexibilität aufweist. Die Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen sollen als Fahrzeuglackierung geeignet sein. Farbton- und Effektabweichungen durch Anlösen der Basislackschichten durch den Klarlack sollen nicht auftreten.

30

Die Aufgabe kann gelöst werden, wenn man eine durch radikalische Polymerisation härtbare Klarlackschicht auf eine zuvor aufgebraute farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aufbringt und unter Einwirkung energiereicher Strahlung aushärtet, wobei zur Aufbringung der äußeren Klarlackdeckschicht ein transparentes Überzugsmittel verwendet wird, dessen Harzfestkörper als wesentlichen oder einzigen Bestandteil ein aliphatisches Urethan(meth)acrylat enthält.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung, bei dem man eine durch radikalische Polymerisation härtbare Klarlackschicht auf eine zuvor aufgebraute farb- und/oder effektgebende Basislackschicht aufbringt und unter Einwirkung energiereicher Strahlung aushärtet, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Aufbringung der äußeren Klarlackschicht ein transparentes Überzugsmittel verwendet, dessen Harzfestkörper besteht aus:

- I. 90 bis 100 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Oligo- und/oder Prepolymerer und
- II. 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500,

wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, welches erhältlich ist durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.

Der Harzfestkörper der im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der

Klarlackdeckschicht verwendeten Überzugsmittel besteht aus Bindemittel (Komponente I) und gegebenenfalls vorhandenem Reaktivverdünner (Komponente II) im vorstehend angegebenen Gewichtsverhältnis. Der Begriff "Harzfestkörper" berücksichtigt nicht, daß die Komponente I oder insbesondere die Komponente II eventuell flüchtige, beispielsweise während Applikation oder Härtung der Klarlackdeckschicht flüchtige Anteile enthalten kann und schließt derartige Anteile daher nicht aus.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.-%, bevorzugt zu 90 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 100 Gew.-% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül besteht, wobei die Molekülmasse von mindestens 826, beispielsweise bis unter 2500 besteht, wobei das aliphatische Urethan(meth)acrylat erhältlich ist durch Umsetzung eines acyclischen aliphatischen Diisocyanats mit 8 C-Atomen und/oder auf solchen Diisocyanaten basierenden Polyisocyanaten mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen.

Bei Unterschreitung der (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 pro Molekül des aliphatischen Urethan(meth)acrylats ist die Kratzfestigkeit der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klarlackdeckschicht nicht zufriedenstellend, während deren Flexibilität die gestellten Anforderungen erfüllt. Bei Überschreitung der (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 4,5 pro Molekül des aliphatischen Urethan(meth)acrylats sind sowohl Kratzfestigkeit als auch Flexibilität der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klarlackdeckschicht nicht zufriedenstellend. Überraschenderweise wird offenbar im Bereich einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül des aliphatischen Urethan(meth)acrylats ein Optimum hinsichtlich der Verbindung von Kratzfestigkeit und Flexibilität der im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Klarlackdeckschicht durchlaufen.

Die Verwendung des vorstehend definierten aliphatischen Urethan(meth)acrylats erlaubt Klarlacküberzugsmittel mit einem nur geringen Gehalt an oder ohne Reaktivverdünner (Komponente II) im Harzfestkörper zu formulieren. Eine Basislackschichten anlösende Wirkung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel kann somit minimiert oder praktisch ausgeschlossen werden.

Das aliphatische Urethan(meth)acrylat der Komponente I kann hergestellt werden, indem acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen und/oder auf solchen Diisocyanaten basierende Polyisocyanate mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, sowie gegebenenfalls mit einem oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen umgesetzt werden. Es ist bevorzugt, wenn niedermolekulare aliphatische Diole und/oder Polyole bei der Herstellung der aliphatischen Urethan(meth)acrylate miteingesetzt werden.

Das stöchiometrische Verhältnis zwischen Isocyanaten, niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, und bevorzugt miteingesetzten niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen wird so gewählt, daß das aliphatische Urethan(meth)acrylat eine (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5, bevorzugt mehr als 3 und unter 4 pro Molekül und eine errechnete Molekularmasse von mindestens 826, beispielsweise bis unter 2500, bevorzugt unter 2000 aufweist. Im bevorzugten Fall des Miteinsatzes von niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen bei der Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats der Komponente I beträgt das Verhältnis von Hydroxylequivalenten aus den niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen zu Hydroxylequivalenten aus niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, beispielsweise bevorzugt von 0,05 : 1 bis 0,5 : 1.

Die Umsetzung zum aliphatischen Urethan(meth)acrylat kann in einem einzigen

Syntheseschritt erfolgen. Werden, wie es bevorzugt ist, niedermolekulare aliphatische Diole und oder Polyole bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats miteingesetzt, ist die Herstellung in mehreren aufeinander folgenden Syntheseschritten bevorzugt, beispielsweise indem zunächst in einem oder mehreren Syntheseschritten aus Di- bzw. Polyisocyanat und niedermolekularen aliphatischen Diol(en) und/oder Polyol(en) ein Isocyanatgruppen aufweisendes Urethanprepolymer mit einem auf den Festkörper bezogenen Isocyanatgehalt von beispielsweise 10 bis 20 Gew.-% (berechnet als NCO, Formelgewicht 42) hergestellt wird, welches anschließend mit einer oder mehreren niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, zum aliphatischen Urethan(meth)acrylat umgesetzt wird. Gleiches gilt für den Fall, wenn neben niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine Hydroxylgruppe und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, auch niedermolekulare aliphatische Verbindungen, die mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats eingesetzt werden.

Die Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats kann lösemittelfrei in der Schmelze oder in Gegenwart von inerten Lösemitteln, wie z.B. Xylol, Butylacetat, N-Methylpyrrolidon bei Temperaturen beispielsweise von 20 bis 80 °C erfolgen. Die Lösemittel können anschließend bis zum gewünschten Gehalt entfernt werden, beispielsweise durch Destillation im Vakuum.

Bei den zur Synthese der aliphatischen Urethan(meth)acrylate eingesetzten Di- bzw. Polyisocyanaten handelt es sich um acyclische aliphatische Diisocyanate mit 8 C-Atomen wie Methylpentandiisocyanat (MPDI) oder Hexandiisocyanat (HDI), sowie bevorzugt auf diesen Diisocyanaten basierende Polyisocyanate, die Heteroatome im die Isocyanatgruppen verknüpfenden Rest enthalten. Beispiele hierfür sind Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Uretidiongruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende, auf acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen, wie z.B. auf MPDI und/oder auf HDI basierende Polyisocyanate. Bevorzugt sind HDI-basierende Polyisocyanate. Besonders bevorzugt sind die in der



Lacktechnologie bekannten HDI-basierenden Polyisocyanate, wie das Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret und das sich von HDI ableitende Isocyanurat.

Bei den zur Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats eingesetzten niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere (Meth)acryloylgruppen aufweisen, handelt es sich beispielsweise um Verbindungen aus deren Summenformel sich ein Molekulargewichtsbereich beispielsweise von 116 bis 340 errechnet. Es kann sich um cycloaliphatische, bevorzugt aber um acyclische aliphatische Verbindungen handeln, die eine oder mehrere, beispielsweise zwei oder drei Hydroxylgruppen und zugleich eine oder mehrere, beispielsweise zwei oder drei (Meth)acryloylgruppen als Substituenten tragen. Bevorzugt sind niedermolekulare aliphatische Verbindungen, die jeweils nur eine Hydroxylgruppe und nur eine (Meth)acryloylgruppe tragen. Beispiele sind Pentaerythrittri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Glycerindi- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropandi- und -mono(meth)acrylat. Beispiele für die bevorzugten, nur eine Hydroxyl- und nur eine (Meth)acryloylgruppe pro Molekül aufweisenden niedermolekularen aliphatischen Verbindungen sind Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, die isomeren Hydroxypropyl(meth)acrylate, die isomeren Hydroxybutyl(meth)acrylate, aber auch Addukte von Glycidyl(meth)acrylat und aliphatischen Monocarbonsäuren oder Addukte von (Meth)acrylsäure und gesättigten Monoepoxidverbindungen wie Versatidsäureglycidylester.

Bei den zur Herstellung des aliphatischen Urethan(meth)acrylats bevorzugt miteingesetzten niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen handelt es sich beispielsweise um Verbindungen aus deren Summenformel sich ein Molekulargewichtsbereich beispielsweise von 62 bis 236 errechnet. Es kann sich um cycloaliphatische, bevorzugt aber um acyclische aliphatische Verbindungen handeln, die zwei oder mehrere, beispielsweise bis zu vier Hydroxylgruppen als Substituenten tragen. Beispiele für Polyole sind Pentaerythrit, Trimethylolpropan, Glycerin. Beispiele für Diole sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Neopentylglykol, Butylethylpropandiol, Esterdiol 204 (Pivalylpivalat).

Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol, hydriertes Bisphenol A. Falls die aliphatischen Urethan(meth)acrylate in Wasser selbstemulgierende Eigenschaften besitzen sollen, können entsprechende Mengenanteile von niedermolekularen aliphatischen Diolen und/oder Polyolen, die ionische oder in ionische Gruppen überführbare Gruppen aufweisen, bei der Synthese des aliphatischen Urethan(meth)acrylats mitverwendet werden. Beispielsweise kann Dimethylolpropionsäure verwendet werden. Diese Verbindungen können beispielsweise in einem dem aliphatischen Urethan(meth)acrylat eine Säurezahl von 15 bis 60 mg KOH/g verleihenden Mengenanteil als niedermolekulares aliphatisches Diol verwendet werden.

Die Komponente I des Harzfestkörpers der Klarlacküberzugsmittel kann 0 bis 10, bevorzugt nur 0 bis 10 Gew.-% von den vorstehend beschriebenen aliphatischen Urethan(meth)acrylaten verschiedene Poly- oder Oligomere, die radikalisch polymerisierbare, olefinische Doppelbindungen, insbesondere (Meth)acryloylgruppen im Molekül aufweisen, enthalten. Solche Poly- oder Oligomere haben beispielsweise zahlenmittlere Molekularmassen ( $M_n$ ) im Bereich von 500 bis 10000, besonders bevorzugt von 500 bis 3000 und weisen beispielsweise durchschnittlich 2 bis 20, bevorzugt 3 bis 10 radikalisch polymerisierbare, olefinische Doppelbindungen pro Molekül auf. Beispiele für solche Poly- oder Oligomere sind entsprechende (meth)acrylfunktionelle (Meth)acrylpolymere, Epoxidharz(meth)acrylate, Polyester(meth)acrylate, Polyether(meth)acrylate, von den aliphatischen Urethan(meth)acrylaten der Komponente I verschiedene Polyurethan(meth)acrylate, ungesättigte Polyester, ungesättigte Polyurethane oder Silikon(meth)acrylate. Besonders bevorzugt enthält die Komponente I des Harzfestkörpers der Klarlacküberzugsmittel keine von den vorstehend beschriebenen aliphatischen Urethan(meth)acrylaten verschiedene Poly- oder Oligomere mit radikalisch polymerisierbaren, olefinischen Doppelbindungen.

Der Harzfestkörper der Klarlacküberzugsmittel kann als Komponente II 0 bis 10, mehr bevorzugt 0 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisender Reaktivverdünner mit errechneten

Molmassen von jeweils unter 500 enthalten. Es ist besonders bevorzugt, den Anteil der Reaktivverdünner am Harzfestkörper niedrig zu wählen und insbesondere auf die Anwesenheit von Reaktivverdünnern im Klarlacküberzugsmittel zu verzichten. Bei den Reaktivverdünnern der Komponente II handelt es sich um niedermolekulare Verbindungen, die mono-, di- oder polyungesättigt sein können. Bei den Reaktivverdünnern kann es sich um flüchtige oder schwer oder nichtflüchtige Verbindungen handeln. Beispiele für Reaktivverdünner sind: (Meth)acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Halbester, Vinylacetat, Vinylether, substituierte Vinylharnstoffe, Ethylen- und Propylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3- und 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Trimethylolpropantri-, -di- und -mono(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri- und -tetra(meth)acrylat, Di- und Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, sowie deren Gemische.

Bevorzugt enthalten die Klarlacküberzugsmittel Photoinitiatoren, z.B. in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper. Es ist günstig, wenn die Absorption der Photoinitiatoren im Wellenlängenbereich von 260 bis 450 nm liegt. Beispiele für Photoinitiatoren sind Benzoin und -derivate, Acetophenon und -derivate, z.B. 2,2-Diacetoxyacetophenon, Benzophenon und -derivate, Thioxanthon und -derivate, Anthrachinon, 1-Benzoylcyclohexanol, phosphororganische Verbindungen, wie z.B. Acylphosphinoxide. Die Photoinitiatoren können allein oder in Kombination eingesetzt werden. Außerdem können weitere synergistische Komponenten, z.B. tertiäre Amine, eingesetzt werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel können thermisch aktivierbare Radikalinitiatoren enthalten. Beispiele für thermolabile Radikalinitiatoren sind: organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren, wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether. Die bevorzugten Einsatzmengen liegen zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Harzfestkörper.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel können transparente Pigmente oder Füllstoffe sowie lackübliche Additive, wie z.B. Antioxidantien, Sensibilisatoren, Verlaufsmittel, Rheologiesteuerer sowie Lichtschutzmittel in lacküblichen Mengen enthalten.

5

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Klarlacküberzugsmittel weisen beispielsweise einen Festkörpergehalt von 30 bis 70 Gew.-% auf. Der Festkörper wird gebildet durch den Harzfestkörper sowie weitere nicht-flüchtige Bestandteile.

10

Im allgemeinen handelt es sich bei den Klarlacküberzugsmitteln um Überzugsmittel auf Basis organischer Lösemittel. Ihr Festkörpergehalt beträgt dann beispielsweise 45 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 60 Gew.-%. Sie enthalten dann flüchtige organische Lösemittel, wie beispielsweise Glykolether, wie Butylglykol, Butyldiglykol,

15

Dipropylenglykoldimethylether, Dipropylenglykolmonomethylether,

Ethylenglykoldimethylether; Glykoletherester, wie Ethylglykolacetat,

Butylglykolacetat, 3-Methoxy-n-butylacetat, Butyldiglykolacetat,

Methoxypropylacetat; Ester, wie Butylacetat, Isobutylacetat, Amylacetat; Ketone, wie Methylethylketon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron;

Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, aromatische

20

Kohlenwasserstoffe, wie Xylol, Solvesso 100 (eingetragenes Warenzeichen für ein Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 155 bis 185°C) und aliphatische Kohlenwasserstoffe.

25

Es kann sich bei den Klarlacküberzugsmitteln aber auch um wäßrige Überzugsmittel, beispielsweise mit einem Festkörpergehalt von 30 bis 70 Gew.-% handeln,

beispielsweise als Emulsion. Dabei kann der emulgierte Zustand durch Zusatz

externer Emulgatoren erreicht werden oder es handelt sich um Systeme, die in Wasser selbstemulgierend wirkende Gruppen, beispielsweise ionische Gruppen enthalten. Die

Emulsionssysteme können ebenfalls organische Lösemittel, insbesondere

30

wassermischbare Lösemittel enthalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren werden die Klarlacküberzugsmittel auf zuvor auf

Substrate aufgetragene farb- und/oder effektgebende, bevorzugt getrocknete oder ausgehärtete Basislackschichten aufgebracht. Die Basislackschichten können aus lösemittelbasierenden oder wäßrigen Basislacken aufgebracht werden. Die Basislacke enthalten übliche physikalisch trocknende und/oder chemisch vernetzende Bindemittel, anorganische und/oder organische Buntpigmente und/oder Effektpigmente, wie z.B. Metallic- oder Perlglanzpigmente sowie gegebenenfalls lackübliche Hilfsstoffe, wie z.B. Katalysatoren, Verlaufsmittel oder Antikratermittel. Diese Basislacke werden auf übliche Substrate entweder direkt oder auf vorbeschichtete Substrate aufgebracht. Die Substrate können vor dem Basislackauftrag z.B. mit üblichen Grundierungs-, Füller- und Zwischenschichten versehen werden, wie sie z.B. für Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor üblich sind. Als Substrate sind Metall- oder Kunststoffteile geeignet, beispielsweise Automobilkarossen und deren Teile. Vor der weiteren Beschichtung mit dem Klarlacküberzugsmittel werden die Basislackschichten abgelüftet oder bevorzugt unter solchen Bedingungen getrocknet und gegebenenfalls chemisch ausgehärtet, beispielsweise eingebrannt, daß sie nur geringe Anteile von flüchtigen Substanzen enthalten. Besonders zum Zeitpunkt der strahleninduzierten Vernetzungsreaktion durch radikalische Polymerisation der als Deckschicht auf die Basislackschicht aufgetragenen Klarlacküberzugsschicht sollen keine wesentlichen Anteile an flüchtigen Bestandteilen mehr in der Basislackschicht enthalten sein. Die Trocknung und gegebenenfalls chemische Aushärtung der Basislackschicht kann bei Umgebungstemperatur oder Temperaturen beispielsweise bis zu 150°C erfolgen. Dabei ist eine chemische Vernetzungsreaktion der Basislackschicht nicht ausgeschlossen.

Die Klarlacküberzugsmittel werden in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise bevorzugt 25 bis 50 µm auf zuvor aufgetragene farb- und/oder effektgebende Basislackschichten aufgebracht. Bevorzugt geschieht die Applikation des Klarlacküberzugsmittels durch Spritzauftrag. Bevorzugt kann kurz abgelüftet werden. Oftmals ist es zweckmäßig und bevorzugt, das Ablüften durch Erwärmen, beispielsweise bevorzugt unter Zuhilfenahme von Infrarotbestrahlung zu unterstützen. Es kann zweckmäßig sein, Maßnahmen während Applikation und Ablüften zu treffen, die einen Zutritt von Licht einer Wellenlänge kleiner 380 nm weitestgehend

unterbinden.

Im Anschluß an die gegebenenfalls gewährte Ablüftphase wird die Klarlackschicht energiereicher Strahlung ausgesetzt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Elektronenstrahlung oder bevorzugt um ultraviolette Strahlung. UV-Strahlenquellen mit Emissionen im Wellenlängenbereich von 180 bis 420 nm, bevorzugt von 200 bis 400 nm sind bevorzugt. Beispiele für solche UV-Strahlenquellen sind gegebenenfalls dotierte Quecksilberhochdruck-, -mitteldruck- und -niederdruckstrahler, Gasentladungsröhren, wie z.B. Xenonniederdrucklampen, mikrowellenangeregte UV-Strahler, Schwarzlichtröhren, Hochenergie-Elektronenblitz-Einrichtungen, wie z.B. UV-Blitzlampen.

Die UV-Strahlenquellen können kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitend ausgelegt sein. Eine Möglichkeit für kurzzeitig an- und ausschaltbare (taktbare) UV-Quellen besteht in der Vorschaltung von z.B. beweglichen Blenden oder es werden UV-Blitzlampen eingesetzt.

Die Anordnung der Strahlenquellen ist im Prinzip bekannt, sie kann den Gegebenheiten des Substrats, beispielsweise einer Automobilkarosserie oder deren Teilen angepaßt werden. Beispielsweise kann das Substrat im Ganzen bestrahlt werden, z.B. während des Durchlaufens eines UV-Bestrahlungstunnels oder es kann ein Strahlungsvorhang verwendet werden, der sich relativ zum Substrat bewegt. Außerdem kann über eine automatische Vorrichtung eine punktförmige Strahlenquelle oder ein Kleinflächenstrahler über das Substrat geführt werden.

Der Abstand der Strahlenquelle kann fest sein oder er wird auf einen gewünschten Wert der Substratform angepaßt. Die Abstände der Strahlenquellen liegen bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 cm, besonders bevorzugt 5 bis 30 cm, zur Oberfläche der unausgehärteten Klarlackschicht.

Selbstverständlich können die beispielhaft aufgezählten Verfahrensmaßnahmen auch kombiniert werden. Das kann in einem einzigen Prozeßschritt erfolgen oder in zeitlich

oder räumlich voneinander getrennten Prozeßschritten.

Die Bestrahlungsdauer liegt beispielsweise im Bereich der Dauer eines UV-Blitzes von beispielsweise 100 Millisekunden bis 5 Minuten, je nach verwendetem Bestrahlungsverfahren und Art und Anzahl der UV-Strahlungsquellen. Bevorzugt ist eine Bestrahlungsdauer, d.h. eine eigentliche Einwirkungszeit der UV-Strahlung auf die unausgehärtete Klarlackschicht von unter 5 Minuten.

Nach der Aushärtung der Klarlackschicht kann eine thermische Behandlung derselben durch Konvektion, IR- und/oder NIR-Bestrahlung angeschlossen werden, beispielsweise falls die Klarlackschicht aus einem thermolabile Radikalinitiatoren enthaltenden Klarlacküberzugsmittel aufgebaut worden ist.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen verleihen den mit ihnen versehenen Substraten, beispielsweise Kraftfahrzeugkarossen oder deren Teilen, Widerstandsfähigkeit gegenüber Verkratzungen, beispielsweise Waschverkratzung oder Verkratzung infolge Gebrauchsbeanspruchung. Beispiele für während des Gebrauchs besonders kratzgefährdete Stellen eines Kraftfahrzeugs sind Stellen im Bereich der Schlösser oder Türgriffe sowie von Ladekanten, Türeinstiegen oder Schwellern ausgesetzt sind. Weitere Beispiele für kratzgefährdete Stellen einer Kraftfahrzeugkarosserie sind Stellen, die zur Aufnahme äußerer Lasten geeignet sind, beispielsweise das Dach oder das Fahrzeugheck. Die erfindungsgemäß hergestellten Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen sind daher besonders geeignet als Fahrzeug- und Fahrzeugteilelackierungen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen zeichnen sich aus durch hervorragende Kratzfestigkeit und eine gute Flexibilität. Farbton- und Effektabweichungen der Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierungen als Folge einer Anlösung des Basislacks nach der Klarlackapplikation sind nicht zu beobachten.

Beispiele 1a-1 (Herstellung von Urethanacrylaten aus Polyol, Polyisocyanat und Butandiolmonoacrylat (BDMA), allgemeine Herstellungsvorschrift):

5 Entsprechend Tabelle 1 werden 70 bzw. 80 gew.-%ige Lösungen von Urethanacrylaten hergestellt, indem zunächst das Polyol im Lösemittel (LM) bei 65°C gelöst wird. Anschließend wird bei 65°C das Polyisocyanat zugegeben und der Ansatz auf 70°C geheizt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird bei 80°C bis zur konstanten NCO-Zahl gefahren. Danach werden 4-Methoxyphenol (Inhibitor) und DBTL (Katalysator) in einer Menge von jeweils 0,05 Gew.-%, bezogen auf den  
10 gesamten Ansatz zugegeben. Bei 60°C wird BDMA so zudosiert, daß 80°C nicht überschritten werden. Anschließend wird nach Erreichen einer NCO-Zahl  $< 0,1$  der Festkörpergehalt mit Exsolvatation eingestellt.

Nach diesem Verfahren wurden die in Tabelle 1 angegebenen Beispiele durchgeführt.



Tabelle 1

Beispiel	LM	1 Mol Polyisocyanat	Mol Polyol	Mol BDMA	Festkörpergehalt (Gew.-%)	errechnete Molmasse	errechnete Funktionalität
1a	Butylacetat	trimeres HDI	0,25 NPG	2,5	80	1279	3,33
1b	Butylacetat	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14
1c	Butylacetat	trimeres HDI	0,5 NPG	2	80	1826	4
1d	Butylacetat	trimeres HDI	0,375 NPG	2,25	80	1498	3,6
1e	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14
1f	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 NPG	2,75	70	1230	3,14
1g	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 Hexandiol	2,75	70	1232	3,14
1h	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 BEPD	2,75	80	1130	3,14
1i	o-Xylol	trimeres HDI	0,125 Hexandiol	2,75	80	1124	3,14
1k	o-Xylol	trimeres HDI	0,083 TMP	2,75	80	1176	3,3
1l	o-Xylol	HDI-Biuret	0,125 NPG	2,75	80	1122	3,14

Verwendete Abkürzungen:

BDMA, Butandiolmonoacrylat

DBTL, Dibutylzinndilaurat

HDI, Hexandiisocyanat

IPDI, Isophorondiisocyanat

NPG, Neopentylglykol

BEPD, Butylethylpropandiol

TMP, Trimethylolpropan

#### Beispiel 1m (Herstellung eines Urethanacrylats):

1,5 mol Pentaerythrittriacrylat in Butylacetat bei 65°C gelöst werden. Anschließend wird bei 65°C 1 mol HDI-Biuret zugegeben und der Ansatz auf 70°C geheizt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird bei 80°C bis zur konstanten NCO-Zahl gefahren. Danach werden 4-Methoxyphenol (Inhibitor) und DBTL (Katalysator) in einer Menge von jeweils 0,05 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Ansatz zugegeben. Bei 60°C werden 1,5 mol BDMA so zudosiert, daß 80°C nicht überschritten werden. Anschließend wird nach Erreichen einer NCO-Zahl  $< 0,1$  der Festkörpergehalt auf 70 Gew.-% in Butylacetat eingestellt. Das Urethanacrylat hat eine errechnete Molmasse von 1236 und eine errechnete Funktionalität von 6.

#### Beispiele 2a-i (Herstellung von Klarlacküberzugsmitteln und Mehrschichtlackierungen, erfindungsgemäß):

Die Harzlösungen aus den Beispielen 1a-e und 1h-l werden jeweils mit Butylacetat auf einen Festkörpergehalt von 60 Gew.-% verdünnt. Jeweils 97 Gew.-Teile dieser Lösungen werden jeweils mit 0,1 Gew.-Teilen eines radikalisch polymerisierbaren Silikon-Verlaufsadditivs, 1 Gew.-Teil eines Lichtschutzmittels (HALS, hindered amine light stabilizer), 0,5 Gew.-Teilen eines UV-Absorbers auf Benzotriazol-Basis, 1 Gew.-Teil eines Photoinitiators aus der Gruppe der alpha-Hydroxyketone und 0,4 Gew.-Teilen eines Photoinitiators aus der Gruppe der Acylphosphinoxide vermischt.

Die so erhaltenen Klarlacküberzugsmittel werden jeweils durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von  $35\text{ }\mu\text{m}$  auf mit einer dreischichtigen Vorbeschichtung aus kathodischer Tauchlack (KTL)-Grundierung, Füller-, und 10 Minuten bei  $80^{\circ}\text{C}$  getrockneter Basislackschicht versehene Prüfbleche aufgebracht. Nach 10 minütigem Ablüften bei  $60^{\circ}\text{C}$  wird die Klarlacküberzugsschicht durch UV-Bestrahlung gehärtet (Quecksilbermitteldruckstrahler mit einer Leistung von  $100\text{ W/cm}$ , Objektabstand  $14\text{ cm}$ , Bandgeschwindigkeit  $1,5\text{ m/min}$ ).

Beispiele 2 k-m (Herstellung von Klarlacküberzugsmitteln und Mehrschichtlackierungen, Vergleichsbeispiele):

Es wird wie in den Beispielen 2a-i gearbeitet, wobei jedoch die Harzlösungen aus den Beispielen 1f, g, m verwendet werden.

Die Klarlacküberzugsmittel 2a-m führten nicht zu einer farbtönverändernden Anlösung des Basislacks.

Tabelle 2 stellt technologische Prüfergebnisse der Mehrschichtlackierungen 2a-m zusammen:

Mehrschichtlackierung	Harzlösung aus Beispiel	Restglanz (%) <sup>1)</sup>	Elastizität <sup>2)</sup>
Erfindungsgemäße Beispiele			
2a	1a	84	4,9
2b	1b	80	5,3
2c	1c	82	5,0
2d	1d	80	5,0
2e	1e	83	5,3

2f	1h	79	5.3
2g	1i	82	5.4
2h	1k	83	5.2
2i	1l	82	5.5
Vergleichsbeispiele:			
2k	1f	25	3,6
2l	1g	23	4,3
2m	1m	68	3.2

- 1) Gemessen wurde der Restglanz in % (Verhältnis aus Anfangsglanz ( $20^\circ$ ) der Mehrschichtlackierung zu deren Glanz nach Waschverkratzung, Glanzmessung jeweils bei einem Beleuchtungswinkel von  $20^\circ$ ). Die Waschverkratzung wurde unter Verwendung der Laborwaschstraße der Firma Amtec Kistler durchgeführt (vgl. Th. Klimmasch und Th. Engbert, Entwicklung einer einheitlichen Laborprüfmethode für die Beurteilung der Waschstraßenbeständigkeit von Automobil-Decklacken, in DFO-Berichtsband 32, Seiten 59 bis 66, Technologie-Tage, Berichtsband des Seminars am 29. und 30.4.97 in Köln, Herausgeber Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V., Adersstraße 94, 40215 Düsseldorf).
- 2) Gemessen wurde die Tiefung gemäß DIN ISO 1520.

H 33 404

Herberts GmbH & Co. KG

Zusammenfassung:

Verfahren zur Herstellung einer Basislack/Klarlack-Zweischichtlackierung, durch Aufbringen einer durch radikalische Polymerisation härtbaren Klarlackschicht auf eine zuvor aufgebraute Basislackschicht und Aushärten unter Einwirkung energiereicher Strahlung, wobei man für die äußere Klarlackschicht ein transparentes Überzugsmittel verwendet, dessen Harzfestkörper besteht aus:

- I. 90 bis 100 Gew.-% radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisenden Oligo- und/oder Prepolymeren und
- II. 0 bis 10 Gew.-% radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigte Gruppen aufweisenden Reaktivverdünnern mit errechneten Molmassen von jeweils unter 500,

wobei die Komponente I zu 75 bis 100 Gew.% aus einem aliphatischen Urethan(meth)acrylat mit einer (Meth)acryloylfunktionalität von durchschnittlich 3 bis 4,5 pro Molekül und einer errechneten Molekularmasse von mindestens 826 besteht, welches erhältlich ist durch Umsetzung von acyclischen aliphatischen Diisocyanaten mit 8 C-Atomen und/oder von solchen Diisocyanaten abgeleiteten Polyisocyanaten mit niedermolekularen aliphatischen Verbindungen, die Hydroxylgruppen und zugleich (Meth)acryloylgruppen aufweisen.

